

**METHOD FOR MANUFACTURING HOT-DIP ALUMINIZED STEEL SHEET****Publication number:** JP2002332557**Publication date:** 2002-11-22**Inventor:** YOSHIZAKI FUKIO; HATTORI YASUNORI; ANDO ATSUSHI**Applicant:** NISSHIN STEEL CO LTD**Classification:****- international:** C23C2/12; C22C38/00; C22C38/06; C22C38/38; C23C2/02; C22C38/36; C23C2/04; C22C38/00; C22C38/06; C22C38/38; C23C2/02; C22C38/38; (IPC1-7); C22C38/38; C23C2/12; C22C38/00; C22C38/06; C23C2/02**- European:****Application number:** JP20010143224 20010514**Priority number(s):** JP20010143224 20010514[Report a data error here](#)**Abstract of JP2002332557**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for obtaining a hot-dip aluminizing layer free from bare spots and having excellent high-temperature oxidation resistance in a worked area when a steel sheet containing easily oxidizable metal, such as Si, Al, Mn and Cr, is used for a steel sheet as a basis material and hot-dip aluminizing is applied to the surface of the steel sheet. **SOLUTION:** The steel sheet containing the easily oxidizable metal is subjected to recrystallization annealing, and then the concentrated layer of the easily oxidizable metal is removed from the surface of the steel sheet. After precoating of ferrous alloy is applied, reduction annealing is performed again and then hot-dip aluminizing is carried out. It is preferable to apply the precoating of the ferrous alloy in such a way that coating weight becomes (0.1 to 4) g/m<sup>2</sup>. This steel sheet contains 1-10% Al.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-332557

(P2002-332557A)

(43) 公開日 平成14年11月22日 (2002. 11. 22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 2 3 C 2/12		C 2 3 C 2/12	4 K 0 2 7
C 2 2 C 38/00	3 0 1	C 2 2 C 38/00	3 0 1 T
	3 0 2		3 0 2 Z
	38/06		38/06
C 2 3 C 2/02		C 2 3 C 2/02	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-143224 (P2001-143224)

(22) 出願日 平成13年 5 月 14 日 (2001. 5. 14)

(71) 出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 1 号

(72) 発明者 吉崎 布貴男

大阪府堺市石津西町 5 番地 日新製鋼株式会社技術研究所内

(72) 発明者 服部 保徳

大阪府堺市石津西町 5 番地 日新製鋼株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100097392

弁理士 小倉 亘 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熔融アルミニウムめっき鋼板の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 Si、Al、Mn、Cr等の易酸化性金属を含有する鋼板を素地鋼板としてその表面に熔融アルミニウムめっきを行う際、不めっきがなく、加工部の耐高温酸化性に優れた熔融アルミニウムめっき層を得る方法を提供する。

【解決手段】 易酸化性金属を含有する鋼板を再結晶焼鈍した後、鋼板表面の易酸化性金属濃化層を除去し、次いでFe系合金のプレめっきを施した後、再度還元焼鈍して熔融アルミニウムめっきを行う。付着量が0.1～4g/m<sup>2</sup>になるようにFe系合金のプレめっきを施すことが好ましい。当該鋼板はAlを1～10%含有する。

(2) 002-332557 (P2002-332557A)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 易酸化性金属を含有する鋼板を再結晶焼鈍した後、鋼板表面の易酸化性金属濃化層を除去し、次いでFe系合金のプレめっきを施した後、再度還元焼鈍して溶融アルミニウムめっきを行うことを特徴とする溶融アルミニウムめっき鋼板の製造方法。

【請求項2】 プレめっき層付着量が0.1～4 g/m<sup>2</sup>である請求項1に記載の溶融アルミニウムめっき鋼板の製造方法。

【請求項3】 易酸化性金属を含有する鋼板がAlを1～10質量%含有する耐高温酸化性に優れた鋼板である請求項1または2に記載の溶融アルミニウムめっき鋼板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐高温酸化性に優れた溶融アルミニウムめっき鋼板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、普通鋼を母材とした溶融アルミニウムめっき鋼板は低級耐熱性材料として広く用いられている。しかし、厳しい加工によってアルミニウムめっき層が割れて母材の一部が露出した部位や切断端面においては、大気中での高温加熱時に母材の酸化が進行することになり、溶融アルミニウムめっき鋼板の耐高温酸化性は不十分である。

【0003】溶融アルミニウムめっき鋼板の耐高温酸化性を改善するために、特許第1520771号のように母材にTi、Crを添加する技術が実用化されており、また、耐高温酸化性と高温強度とを改善するために、特許第1578579号のように母材にSi、MnおよびTiを添加する技術が実用化されている。これらの技術はそれなりに溶融アルミニウムめっき鋼板の耐高温酸化性や高温強度を改善するものであるが、いっそう厳しい条件下では不十分なものである。

【0004】これらの技術では母材へ添加されるSi、Mn、Crといった易酸化性金属の含有量が多いほど耐高温酸化性や高温強度が改善されると記載されているが、溶融アルミニウムめっき性が著しく劣化し、健全なアルミニウムめっき層を得ることが困難になるために、添加元素の含有量に上限が設定されている。溶融アルミニウムめっき鋼板の耐高温酸化性と高温強度をさらに改善するために、本出願人によって10質量%までのAlを含有する鋼板に溶融アルミニウムめっきを施すことが提案されている。

【0005】しかしSi、Al、Mn、Cr等の元素を通常よりも多く含有する鋼板では、再結晶焼鈍時に、これらの元素が鋼板表面に濃化し、その後の溶融アルミニウムめっきの際にめっき濡れ性を阻害することになる。Si、Al、Mn、Cr等は酸化され易い元素で、再結晶焼鈍雰囲気はそれらの元素にとっては酸化性雰囲気であり、Si、Al、Mn、Cr等が酸化物となって鋼板表面に濃化し、酸化物を形成して、その後のめっき用溶融アルミニウムとの濡れ性を低下させるためである。その結果、めっき鋼板表面に点状の欠陥（めっき）が発生し易くなる。

【0006】このような難めっき材に、溶融亜鉛めっき、溶融アルミニウムめっき等の溶融金属めっきを施す場合、めっきの防止を図るために従来から多くの研究がなされており、例えば以下のような技術が提案されている。

（1）鋼板表面にFe系のプレめっきを施して再結晶焼鈍時に易酸化性元素が表面に到達しないようにして溶融金属めっきを行う方法（例えば、特許第1806779号公報、特許第275647号公報、特開昭57-79160号公報、特公昭60-56418号公報参照）。

（2）鋼板を再結晶焼鈍して鋼板表面に易酸化性元素を濃化させ、その濃化層を酸洗、研削等で除去した後、再び還元性雰囲気中で加熱後溶融金属めっきを施す方法（例えば、特許第3078456号公報、特許第3110238号公報、特開平7-70724号公報参照）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような方法を適用しても、密着性に優れたアルミニウムめっき層を均一に、かつ効率よく得ることはできない。すなわち前記（1）の方法では、易酸化性元素濃化層の影響をなくしめっき性を良好にするためには、易酸化性元素の含有量と再結晶焼鈍条件に応じてFe系プレめっきの付着量を多くする必要性が生じて、生産性を低下させることになる。また、特にAl含有鋼板に溶融アルミニウムめっきを施そうとする場合、Fe系プレめっき付着量が多いと溶融アルミニウムめっき後にFe系のプレめっき層が残存することになり、切断端面や厳しい加工を受けてアルミニウムめっき層に割れが発生した部位において残存するFe系プレめっき層が酸化され、全体として耐高温酸化性を劣化させることにもなる。さらに、焼鈍材にFe系プレめっきを行うと、焼鈍材表面に形成された易酸化性元素濃化層によってFe系プレめっき層が密着不良となり優れた密着性を有するアルミニウムめっき層が得られない。

【0008】前記（2）の方法では、易酸化性金属含有鋼を再結晶焼鈍後、表面の易酸化性金属濃化層を除去しても、溶融アルミニウムめっきを行う前の2回目の還元加熱時に、再度易酸化性金属の表面濃化が起こり易く、めっき濡れ性を十分に改善することはできない。そこで、本発明はこのような問題を解消すべく案出されたものであり、易酸化性金属を含有する鋼板を素地鋼板として、その表面に溶融アルミニウムめっきを行う際、めっきがなく、耐高温酸化性に優れた溶融アルミニウムめっき層を得る方法を提供することを目的とする。

【0009】

(3) 002-332557 (P2002-332557A)

【課題を解決するための手段】本発明の溶融アルミニウムめっき方法は、その目的を達成するため、易酸化性金属を含有する鋼板を再結晶焼鈍した後、鋼板表面の易酸化性金属濃化層を除去し、次いでFe系合金のプレめっきを施した後、再度還元焼鈍して溶融アルミニウムめっきを行うものである。Fe系合金のプレめっきを、付着量が0.1~4 g/m<sup>2</sup>になるように行うことが好ましい。

【0010】

【作用】易酸化性金属を含有する鋼板を再結晶温度で焼鈍した後、表面濃化層を除去してFe系のプレめっきを施した場合、溶融アルミニウムめっきの前の還元加熱時において易酸化性金属の表面濃化が起こり難く、不めっきのない良好な溶融アルミニウムめっき鋼板が得られた。しかも、この工程を経た場合には、溶融アルミニウムめっき後にFe系プレめっき層が残存しない程度にまでFe系プレめっき付着量を少なくすることができるので、生産性はよく、また、高温加熱時に切断端面やアルミニウムめっき層割れ部において残存したFe系プレめっき層が酸化されず、耐高温酸化性に優れたアルミニウムめっき鋼板を得ることができる。

【0011】

【実施の態様】本発明はSi、Al、Mn、Cr等の易酸化性元素を通常よりも多く含有している鋼板全般に適用可能であるが、ここではとりあえず、Alを含有する耐高温酸化性に優れた鋼板に溶融アルミニウムめっきを施す方法について説明する。

【0012】Alを含有する耐高温酸化性に優れた鋼板として、C: 0.01質量%以下、Si: 0.01~2.0質量%、Mn: 0.05~2.5質量%、P: 0.02質量%以下、Al: 1~10質量%、S: 0.010質量%以下、N: 0.010質量%以下を含み、さらに必要に応じて1~8質量%のCr、微量のTi、Nb、Mo、V、La、Ce、Nd、Y、Bを含むことが可能で残部が実質的にFeからなるものが同一出願人により提案されている。本発明はこのようなAl含有鋼板に適用可能である。

【0013】Al含有鋼板のAl含有量を1~10質量%にしたものが好ましい。Alは、耐高温酸化性の改善に必須の合金成分であり、高温雰囲気での使用に耐え得る耐高温酸化性を得るため1質量%以上含有させることが好ましい。耐高温酸化性の観点からは多いほど好ましいが、10質量%を超える過剰量のAlが含まれると非常に硬質で脆いFe<sub>3</sub>Al規則合金が生成し、室温での加工性が著しく劣化する。

【0014】他の合金元素の含有量は、耐高温酸化性、高温強度、加工性等の観点から、C: 0.01質量%以下、Si: 0.01~2.0質量%、Mn: 0.05~2.5質量%、P: 0.02質量%以下、S: 0.010質量%以下、N: 0.010質量%以下を含有したも

のが好ましく、さらに耐高温酸化性を改善させるためには1~8質量%のCrを含有させたものが好ましい。高温強度を向上させるために微量のTi、Nb、Mo、Vを、また耐高温酸化性を向上させるためにLa、Ce、Nd、Yを、プレス加工時の耐2次加工割れ性を改善するためにBを含有させたものが好ましい。

【0015】Al含有鋼板を板厚調整した後、再結晶焼鈍する。再結晶焼鈍時の雰囲気は多大なスケール発生を防止するために、Feに対して還元性を有することが必要であり、一般的には数体積%のH<sub>2</sub>を含有するN<sub>2</sub>ガスを用いれば良い。再結晶焼鈍温度は鋼中成分により異なるが、700~850℃が一般的である。

【0016】再結晶焼鈍されたAl含有鋼板は、鋼中のAlが鋼板表面に酸化物として濃化している。本発明ではまずこの表面濃化を除去する。除去方法としては特に制限されないが、例えば、酸洗、機械的研削、電解処理、およびこれらの併用が挙げられる。酸洗に用いられる酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、フッ硝酸等が挙げられる。酸洗液の濃度、温度、酸洗時間は表面濃化層量に応じて適宜選択される。また機械的研削による方法としてはブラシ研磨等の方法が挙げられる。

【0017】濃化層を除去されたAl含有鋼板にFe系のプレめっきを施す。Fe系のプレめっきとしては純Feめっき、Fe-B合金めっき、Fe-P合金めっき等が使用可能である。B、Pの含有量はいずれも0.001~0.3質量%が好ましい。鋼中のAl含有率によって溶融アルミニウムめっき性が良好になるFe系プレめっき付着量は変化するが、溶融アルミニウムめっき性を確保し、かつ溶融アルミニウムめっき後にFe系プレめっき層を残存させないためにはFe系プレめっきの付着量は0.1~4 g/m<sup>2</sup>の範囲にすることが好ましい。0.1 g/m<sup>2</sup>未満だと点状で不めっきが発生することがあり、4 g/m<sup>2</sup>を超えると溶融アルミニウムめっき後にFe系プレめっき層が残存し易くなる。

【0018】Fe系プレめっきが施されたAl含有鋼板は数10体積%のH<sub>2</sub>を含有するN<sub>2</sub>雰囲気中で再度還元焼鈍される。焼鈍温度はAlの鋼板表面への再濃化を防止するために、1回目の再結晶焼鈍温度よりも低いことが好ましい。上記温度で再度還元焼鈍された鋼板は、大気に曝されることなく660℃程度に保持された3~15質量%程度のSiを含有した溶融アルミニウムめっき浴に導入されてアルミニウムめっきを施された後、ガスワイピングによりめっき付着量が調整される。このようにして溶融アルミニウムめっき鋼板が製造される。

【0019】

【実施例】以下に、実施例を示して本発明をさらに詳しく説明する。高周波真空溶解炉を用いて溶製を行い、表1に示す成分の鋼塊を得た。得られた鋼塊は常法の熱間鍛造、熱間圧延を行い板厚3.2 mmの熱延鋼板とし

(4) 002-332557 (P2002-332557A)

た。熱延鋼板は酸洗して表面のスケールを除去した後、【0020】  
冷間圧延にて板厚1.0mmの冷延鋼板とした。

表1：供試鋼板の化学組成（質量%）

試験 記号	合金成分及び含有量（質量%）								区分
	C	Si	Mn	P	S	N	Al	Cr	
A	0.004	0.01	0.12	0.012	0.003	0.002	0.04	-	比較例
B	0.006	1.66	0.24	0.007	0.007	0.003	1.02	-	本発明例
C	0.008	0.05	1.82	0.014	0.004	0.001	5.05	-	"
D	0.005	0.02	0.41	0.009	0.002	0.002	9.75	-	"
E	0.004	0.04	0.32	0.006	0.005	0.004	2.02	4.23	"

【0021】その後、以下の処理を行い、溶融アルミニウムめっき鋼板を得た。

（1） 焼鈍条件

雰囲気：4体積% $H_2-N_2$ ガス、露点 $-20^{\circ}C$

温度：770~850℃

時間：60秒

（2） 濃化層除去条件

（3） Fe-B合金プレめっき条件

めっき浴組成：FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O…250g/l

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>…80g/l

酒石酸…0.5g/l

ホウ酸…3g/l

pH：1.4

浴温：50℃

電流密度：50A/dm<sup>2</sup>

なお、めっき付着量は通電時間により調整。

【0023】（4） 還元加熱条件

雰囲気：50体積% $H_2-N_2$ ガス、露点 $-50^{\circ}C$

温度：700℃

時間：30秒

（5） 溶融アルミニウムめっき条件

めっき浴組成：Al-9%Si

浴温：660℃

インレット温度：660℃

浸漬時間：2秒

めっき付着量：片面50g/m<sup>2</sup>

【0024】得られたアルミニウムめっき鋼板の不めっき発生状況を目視により評価した。

○：不めっきなし

△：僅かに点状不めっき発生

×：めっきはじき発生

耐高温酸化性は曲げ角度90°、先端曲げ半径2mmの曲げ加工を施し、大気中で800℃×100h加熱した後、曲げ加工部の素地鋼の酸化程度を断面観察により評価した。

○：酸化の進行が認められない

△：僅かに酸化が進行

（2-1） 酸洗条件

酸洗液組成：10% HCl水溶液

温度：60℃

浸漬時間：10秒

（2-2） 研削条件

ブラッシング（10往復）

【0022】

×：大きく酸化が進行

【0025】評価結果を表2に示す。再結晶焼鈍した後、鋼板表面の易酸化性金属濃化層を除去し、次いでFe系合金のプレめっきを施した後、再度還元焼鈍して溶融アルミニウムめっきした本発明例のものは、溶融アルミニウムめっき性と曲げ加工部の耐高温酸化性に優れることがわかる。ただし、プレめっき付着量が0.1g/m<sup>2</sup>未満だと、プレめっきが素地鋼板の表面を完全に覆うことができなかったため、わずかに不めっきができ、全体として溶融アルミニウムめっき性が若干不十分である。逆に4g/m<sup>2</sup>を超える量のプレめっき層を付着させると、溶融アルミニウムめっき後もプレめっき層が残存することがあったために曲げ加工後のアルミニウムめっき層の割れ部において、残存したプレめっき層が高温加熱時に酸化され、耐高温酸化性の点で若干物足りないものとなっていた。

【0026】しかし、プレめっき層の付着量を0.1~4g/m<sup>2</sup>にしたものは、不めっき欠陥がなく、曲げ加工部の耐高温酸化性に極めて優れた溶融アルミニウムめっき鋼板となっている。これに対して、再結晶焼鈍のままで、鋼板表面の易酸化性金属濃化層を除去していない

(5) 002-332557 (P2002-332557A)

比較例のものでは、溶融アルミニウムめっき性は悪く、  
しかも曲げ加工後にアルミニウムめっき層が割れて酸化

され、耐高温酸化性も良くなかった。

【0027】

表2：溶融めっき前処理条件と溶融アルミめっき性、耐高温酸化性

試験 番号	使用 鋼板	再結晶焼鈍条件 温度(℃) 時間(秒)	酸化層除去	Fe-P ブレめっき 付着量(g/m <sup>2</sup> )	還元加熱条件 温度(℃) 時間(秒)	溶融アルミ めっき性	耐高温 酸化性	区分
1	A	—	—	—	750 60	○	×	比較例
2	B	—	—	5	770 60	○	×	〃
3	B	770 60	なし	2	700 30	×	×	〃
4	B	770 60	酸洗	0.05	700 30	△	△	本発明例
5	B	770 60	研磨	0.1	700 30	○	○	〃
6	B	770 60	酸洗+研磨	1.5	700 30	○	○	〃
7	B	770 60	研磨+酸洗	3.5	700 30	○	○	〃
8	B	770 60	酸洗	4.5	700 30	○	△	〃
9	C	—	—	7	800 60	○	×	比較例
10	C	800 60	なし	2	700 30	×	×	〃
11	C	800 60	研磨	0.05	700 30	△	△	本発明例
12	C	800 60	酸洗+研磨	0.1	700 30	○	○	〃
13	C	800 60	研磨+酸洗	2	700 30	○	○	〃
14	C	800 60	酸洗	4	700 30	○	○	〃
15	C	800 60	研磨	6	700 30	○	△	〃
16	D	—	—	10	820 60	○	×	比較例
17	D	820 60	なし	3	700 30	×	×	〃
18	D	820 60	酸洗+研磨	0.05	700 30	△	△	本発明例
19	D	820 60	研磨+酸洗	0.1	700 30	○	○	〃
20	D	820 60	酸洗	2.5	700 30	○	○	〃
21	D	820 60	研磨	4	700 30	○	○	〃
22	D	820 60	酸洗+研磨	8	700 30	○	△	〃
23	E	—	—	6	850 60	○	×	比較例
24	E	850 60	なし	2	700 30	×	×	〃
25	E	850 60	研磨+酸洗	0.05	700 30	△	△	本発明例
26	E	850 60	酸洗	0.1	700 30	○	○	〃
27	E	850 60	研磨	2	700 30	○	○	〃
28	E	850 60	酸洗+研磨	4	700 30	○	○	〃
29	E	850 60	研磨+酸洗	5	700 30	○	△	〃

【0028】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によれば、易酸化性金属を含有する鋼板を再結晶温度で焼鈍した後、表面酸化層を除去してFe系のブレめっきを施すことにより、溶融アルミニウムめっきの前の還元加熱時において易酸化性金属の表面濃化が起こり難く、めっきのない良好な溶融アルミニウムめっき鋼板が得られ

た。しかも、溶融アルミニウムめっき後にFe系ブレめっき層が残存しない程度にまでFe系ブレめっき付着量を少なくすることができるので、生産性はよく、また高温加熱時に加工によるアルミニウムめっき層割れ部において、残存したFe系ブレめっき層が酸化されず耐高温酸化性に優れためっき鋼板を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
// C 2 2 C 38/38

識別記号

F I  
C 2 2 C 38/38

(参考)

(72)発明者 安藤 敦司  
大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式  
会社技術研究所内

Fターム(参考) 4K027 AA02 AA22 AA23 AB04 AB48  
AC02 AC12 AC15 AC18 AE11